



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q76312

Li-Mei CHEN, et al.

Appln. No.: 10/606,966

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: June 27, 2003

For: DIELECTRIC MATERIAL COMPOSITIONS

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Brett S. Sylvester / *Bruce E. Kramer*
Brett S. Sylvester / Reg. No. 33,725
Registration No. 32,765

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

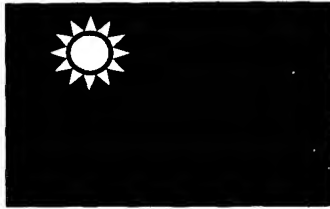
WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Republic of China 091132925

Date: September 5, 2003



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 11 月 08 日
Application Date

申請案號：091132925
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院
Applicant(s)

局長

Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 1 月 7 日
Issue Date

發文字號：09220015510
Serial No.

申請日期: 91.11.8

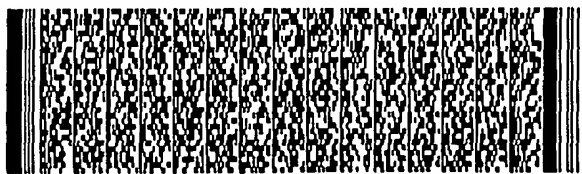
案號: 91132925

類別:

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	介電材料組成物
	英文	Dielectric material compositions
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 陳麗梅 2. 王朝仁 3. 洪詮雅
	姓名 (英文)	1. Li-Mei Chen 2. Chao-Jen Wang 3. Chuan-Ya Hung
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
	住、居所	1. 新竹市武陵路171號11-2樓 2. 高雄縣湖內鄉中正路一段205巷18號 3. 雲林縣水林鄉水北村文化路61號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓名 (名稱) (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
	代表人 姓名 (中文)	1. 翁政義
	代表人 姓名 (英文)	1. WENG, CHENG-I

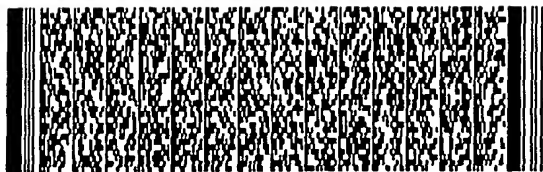


四、中文發明摘要 (發明之名稱：介電材料組成物)

本發明揭示一種新穎的介電材料組成物，其包含以一般式 $Y_{1-x}M^1_xMn_{1-y}M^2_yO_m$ 表示之金屬氧化物。本發明之金屬氧化物具有高介電常數，且具有鐵電、壓電、焦電等性質。

英文發明摘要 (發明之名稱：Dielectric material compositions)

A dielectric material composition including a metal oxide represented by a general formula, $Y_{1-x}M^1_xMn_{1-y}M^2_yO_m$. The metal oxide is of high dielectric constant and has the properties of ferroelectricity, piezoelectricity, and pyroelectricity.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

五、發明說明 (1)

【發明領域】

本發明有關一種新穎的介電材料組成物，其包含金屬氧化物，該金屬氧化物具有高介電常數，並且具有鐵電、壓電、焦電等性質，可以應用於記憶元件、微波元件、感測器、微機電元件、光電IC等許多領域，應用很廣泛。

【發明背景】

鐵電材料乃是具有可極性的材料，其自發極化方向可藉由外加電場加以改變。因此，所有的鐵電材料均為焦電材料，但是僅有部分具有可藉由外加場改變極化的焦電材料為鐵電材料；所有的鐵電材料均為壓電材料。一些單晶或多晶金屬氧化物如 BaTiO_3 、 LiNbO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 等均具有鐵電特性，廣泛應用在電子、光電、非線性光學、與壓電元件方面，例如，光波導、電-聲轉換器、高頻表面聲波元件、紅外線傳感器、鐵電記憶元件、鐵電光導顯示器、光調變器等。

以種類來看，共有三類具有鐵電特性的介電材料，第一類為鈣鈦礦結構的材料，以 BaTiO_3 為代表，通式為 ABO_3 ；第二類則為鎢青銅(tungsten bronze)，例如 $\text{SBN}((\text{Ba}, \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6)$ 及 $\text{PBN}((\text{Ba}, \text{Pb})\text{Nb}_2\text{O}_6)$ ；第三類屬於 YMnO_3 類材料，通式為 RMnO_3 ，其中R為至少一個選自稀土元素釷(Scandium(Sc))及釔(Yttrium(Y))等之金屬，具有六方(hexagonal)或斜方(rhombic)晶體結構。例如 YMnO_3 、 HoMnO_3 、 ErMnO_3 、 YbMnO_3 、 TmMnO_3 、 LuMnO_3 及這些固相互溶物為六方晶體，其具有鐵電特性。目前最廣為討論的鐵電



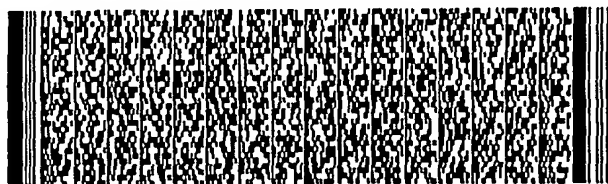
五、發明說明 (2)

材料如PZT與SBT等則屬於第一類：鈣鈦礦結構，其特性各有優缺點。PZT有較低的製程溫度與高的殘存極化值(PZT：600-700 °C/15-30 uC/cm² 對SBT：750-800 °C/5-10 uC/cm²)，但是SBT則有較低的矯頑場及良好的疲乏(Fatigue)特性(PZT：50-70 kv/cm 對SBT：30-50 kv/cm)。針對上述材料特性，開發新型結構鐵電材料組成物，使之能兼具上述兩種材料的優點，則可拓展其應用範圍與領域。所以，應用變價理論與電中性原理針對鈣鈦礦結構ABO₃作調整的研究相當多。例如，A¹⁺ B⁵⁺ O₃、A²⁺ B⁴⁺ O₃、A³⁺ B³⁺ O₃、A_xBO₃、A(B'_{0.67} B''_{0.33})O₃、A(B'_{0.33} B''_{0.67})O₃、A(B_{0.5}⁺³ B_{0.5}⁺⁵)O₃、A(B_{0.5}⁺² B_{0.5}⁺⁶⁺)O₃、A(B_{0.5}⁺¹ B_{0.5}⁺⁷⁺)O₃、A³⁺(B_{0.5}⁺² B_{0.5}⁺⁴⁺)O₃、A(B_{0.25}⁺¹ B_{0.75}⁺⁵⁺)O₃、A(B_{0.5}⁺³ B_{0.5}⁺⁴⁺)O_{2.75}、A(B_{0.5}⁺² B_{0.5}⁺⁵⁺)O_{2.75}等。相反地，對於上述第三類之鐵電材料的調整多鎖定RMnO₃中的R，鮮有針對Mn變價作處理。本發明將針對RMnO₃系列提出新穎之介電材料。

【 先前技藝 】

美國專利第5,919,515號揭示一種製備在具有基材表面之基材上形成鐵電薄膜之方法，該鐵電薄膜具有YMnO₃六方晶體結構，及主要由錳、氧、及至少一個選自由稀土元素、銦、及釔所組成組群之元素。

美國專利第5,985,404號揭示一種藉由利用鐵電材料之極化反轉而用於記錄資訊之鐵電性記錄介質，該鐵電層具有鈣鈦礦材料、鎢青銅材料、或含有一稀土元素(包括



五、發明說明 (3)

鈦與鈮)、錳、及氧及具有六方 $YMnO_3$ 晶體結構之氧化物材料。

美國專利第5955213號揭示一種在基材上形成之鐵電薄膜，其中薄膜具有 $AMnO_3$ 六方晶體結構及包含錳、氧、及元素A，其中元素A選自由稀土元素、鈦、及鈮所組成組群。

美國專利第5138520號提及 ABO_3 之一般組成，其可為 $PbTiO_3$ 、 $Pb_zZr_xTiO_3$ 、 $Pb_xLa_yZr_zTiO_3$ 、及 $YMnO_3$ ，其中Y表示任何稀土元素，及 $TiYMnO_3$ 。

上述文獻與本發明之 $Y_{1-x}M^1_xMn_{1-y}M^2_yO_m$ 金屬氧化物並不相同。

【發明概述】

本發明的目的為提供一種新穎的介電材料組成物，其包含以一般式 $Y_{1-x}M^1_xMn_{1-y}M^2_yO_m$ 表示之金屬氧化物。該金屬氧化物具有高介電常數，且具有鐵電、壓電、焦電等性質。

本發明之介電材料組成物所包含之金屬氧化物為將 $YMnO_3$ 二元金屬氧化物拓展為三元或四元之金屬氧化物，形成 $Y_{1-x}M^1_xMn_{1-y}M^2_yO_m$ 結構所得，其中，調整取代Mn係為獨特之創新，可得到適用於鐵電記憶元件、壓電薄膜、傳感器、光儲存元件、非揮發性記憶體之組成物等等。

本發明之介電材料組成物可以陶瓷塊材方式或薄膜方式等等應用，用途廣泛。

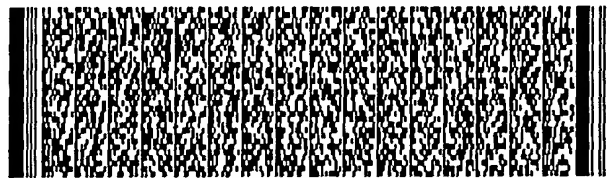


五、發明說明 (4)

【發明詳細說明】

本發明之介電材料組成物所包含之金屬氧化物可主要依 $Y MnO_3$ 氧化物的組成結構調整，而具有一般式 $Y_{1-x} M^1_x Mn_{1-y} M^2_y O_m$ ，依據變價理論與電中性原則。其中 M^1 可為Y、Ho、Er、Yb、Tm、或Lu等稀土元素，其中以Y、Er、及Yb為較佳，更佳為Y。 M^2 可為Ti、Zr、V、Cr、Mo、Mg、Cu、或Zn等元素，其中以Ti、La、Ce、Cr、及V為較佳，更佳為Ti。 x 為在0與1之間(含)之數字，較佳為在0.9與1之間之數字。 y 為在0與1之間(含)之數字，較佳為在0.35與0.65之間之數字。 Mn 可能價數為2、3、4及7；Ti可能價數為2、3及4；V可能價數為2、3、4及5；Cr可能價數為2、3及6。Yb可能價數為2及3。Y、Ho、Er、Tm與Lu之價數為3。Zr價數為4，Mo價數為6，Mg與Zn價數為2，Cu價數可能為1及2。Ce可能價數為3及4。 m 之值滿足該金屬化合物電中性原則。

鐵電薄膜的性質通常與電域(domain wall)的變位(displacement)有關，當施以外加場時，強烈的顯現出外加場與頻率效應。此外，由於鐵電材料屬於非對稱性結構，配位數、結構扭曲與缺陷、氧缺陷等都會影響鐵電特性。結構內部的摩擦力損耗、結構扭曲損耗、缺陷極化損耗、電域的變位損耗，及不同機制間的交互作用都會影響鐵電遲滯迴路與損耗。舉例來說，導入不同價態的金屬原子會改變結構中的氧缺位，文獻中發現極化疲勞和漏電流與薄膜/電極間或薄膜內部的氧缺位累積有相當大的關

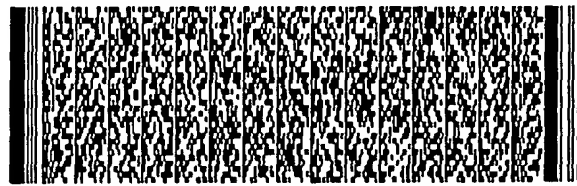


五、發明說明 (5)

係，此外，氧缺位也會造成局部結構的扭曲與破壞，使薄膜內部累積電荷，進而影響鐵電特性。另外，由於取代中心位置與角落位置的金屬離子半徑與原有結構有差異，也會造成結構的扭曲，間接影響相關的性質。當加入小於原有結構中的金屬離子價態的其他金屬離子時所形成的多元金屬氧化物稱為受體型(acceptor type)，所造成的氧缺位缺陷即使在居禮溫度以下也相當容易擴散，而此一氧缺陷與 M^2 形成的缺陷極化會影響介電特性。當加入大於原有結構中的金屬離子價態的其他金屬離子時所形成的多元金屬氧化物稱為施體型(donor type)，此時結構中將具有較多的金屬原子缺位，所形成的缺陷極化也會影響鐵電特性。金屬原子缺位的移動較氧缺位的移動來的不易，因此對鐵電特性所造成的影響也不同。本發明即利用上述觀念，尋求四元金屬氧化物來改善鐵電特性，主要藉由結構、配位數、與所造成的缺陷、氧缺位等來調整電域，進而影響鐵電遲滯迴路與損耗等性質。

本發明之介電材料組成物所包含之金屬氧化物具有高介電常數，且具有鐵電、壓電、焦電等性質。其介電常數約在10~400之範圍，更佳在300~400之範圍。其品質係數(Q值)約在400~700之範圍，更佳在600~700之範圍。其鐵電性隨著Ti取代Mn的增加，極化程度及等效介電常數增加，最佳取代比例為65%。

因此，本發明之介電材料組成物適合使用於鐵電記憶元件、壓電薄膜、傳感器、光儲存元件、非揮發性記憶體



五、發明說明 (6)

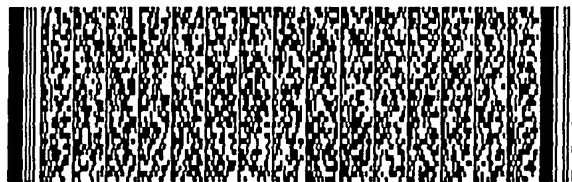
之組成物等等。

本發明之介電材料組成物所包含之金屬氧化物可由習用之固相反應方式或液相反應方式製得。

適合之固相反應方式可舉例有：共燒陶瓷法、磁控濺鍍、離子束鍍膜等。可使用之起始原料可為各單一元素的氧化物，例如， Y_2O_3 、 MnO_2 、 TiO_2 等的粉末或靶材；或是以相應之氟化物如 YF_3 、 MnF_4 、 TiF_4 的粉末或靶材；或單一成分的金屬靶材。後續煅燒是在充滿氧氣的環境下以形成氧化物。當以固相反應方式製作本發明之金屬氧化物時，製造成塊材形式所需之煅燒溫度可為 1100 至 $1200^\circ C$ ，燒結溫度可為 1200 至 $1300^\circ C$ 。製造成薄膜形式所需製造溫度可為 700 至 $900^\circ C$ 。

適合之液相反應方式可舉例有：溶凝膠法、共沉法、噴霧法與水熱法。可使用之起始原料可為各單一元素的醇鹽、碳酸鹽、硝酸鹽、醋酸鹽、乙醯丙酮鹽與氯化物等，例如， $Ti(OC_4H_9)_4$ 、四水合醋酸鎂 (manganese acetate tetrahydrate)、四水合醋酸釔 (Yttrium acetate tetrahydrate) 等。當以液相法製造本發明之金屬氧化物時，可進一步降低製造溫度到小於 $650^\circ C$ 。

固相方式所需的製造溫度比較高，因為超過四個成分要形成均勻的組成結構需要充足的能量讓不同原子熱擴散；反之，以液相方式合成時，只需要選擇適當的前趨物，配合陣列型反應器，可以同時合成多成分分佈之材料，同時由於分子層級的混合較固相反應來得均勻，將使



五、發明說明 (7)

粉末及薄膜製備溫度降低。

【實施例】

實施例1： $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ 金屬氧化物薄膜之製備

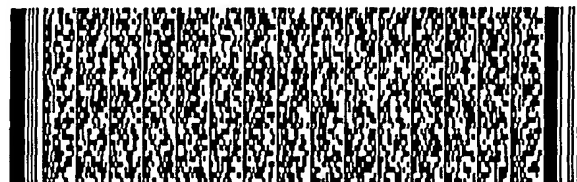
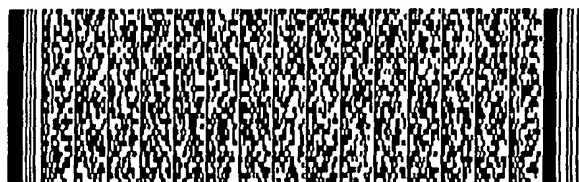
以離子束濺鍍進行 $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ 金屬氧化物之薄膜製備，起始原料為單一成分的金屬靶材，離子束電流(Beam current)為40-60 mA。基材為Pt/Si結構，經過450 °C 退火處理後，再經過870 °C 的熱處理結晶，獲得所欲產物。以X射線繞射(XRD)觀察其晶相結構(0004)結晶峰有增強的趨勢(請參閱第1圖)。

於2.5 GHz 頻率下量測介電損耗，在 $x=0.1-0.7$ 區間的品質係數Q值均大於450，最佳為650。此處Q係由1/介電損耗所得。

實施例2： $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ 金屬氧化物塊材之製備

以高純度 Y_2O_3 、 MnO_2 、與 TiO_2 粉體為原料，經過球磨、1150 °C 煅燒、1300 °C 燒結後，得到產物。觀察不同成分塊材的XRD變化，如第2圖，x分別為0、0.35、0.5、0.65、0.9、與1。在無其他結晶相形成的前提下，塊材中的Ti可取代多達65%的Mn，結構屬於六面體。

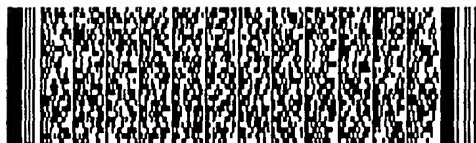
將上述一系列的塊材經過處理成厚度為1 mm的試片後以鐵電性質量測儀器Radiant RT-66A所測量之鐵電遲滯特性。隨著Ti取代Mn的增加，極化程度(最大電場 $\sim 2.5 \times 10^{-1} \text{ kV/cm}$)及等效介電常數增加。Ti取代Mn之最佳取代比



五、發明說明 (8)

例為65%。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【圖式簡要說明】

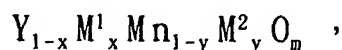
第1圖為本發明之實施例1所製備之 $Y(Mn_{1-x}Ti_x)O_3$ 薄膜之XRD圖。

第2圖為本發明之實施例2所製備之 $Y(Mn_{1-x}Ti_x)O_3$ 塊材之XRD圖，其中 $x = 0、0.35、0.5、0.65、0.9、1$ 。



六、申請專利範圍

1. 一種介電材料組成物，包含以下列一般式表示之金屬氧化物：



其中

M^1 為 Y、Ho、Er、Yb、Tm、或 Lu；

M^2 為 Ti、Zr、V、Mo、Mg、Cu、或 Zn；

x 為在 0 與 1 之間(含)之數字；及

y 為在 0 與 1 之間(含)之數字。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電材料組成物，其中 M^1 為 Y、Er、或 Yb。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電材料組成物，其中 M^1 為 Y。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電材料組成物，其中 M^2 為 Ti、La、Ce、Cr、或 V。

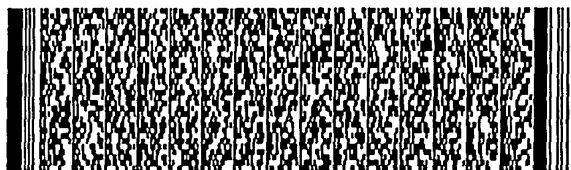
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電材料組成物，其中 M^2 為 Ti。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電材料組成物，其中 x 為在 0.9 與 1 之間(含)之數字。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電材料組成物，其中 y 為在 0.35 與 0.65 之間(含)之數字。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電材料組成物，其中該金屬氧化物為 $YMn_{1-y}Ti_yO$ ， $0.35 \leq y \leq 0.65$ 。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電材料組成物，其係由固相方法所製得者。



六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第1項所述之介電材料組成物，其係由液相方法所製得者。

11. 如申請專利範圍第1項所述之介電材料組成物，其係製成塊材形式者。

12. 如申請專利範圍第1項所述之介電材料組成物，其係製成薄膜形式者。

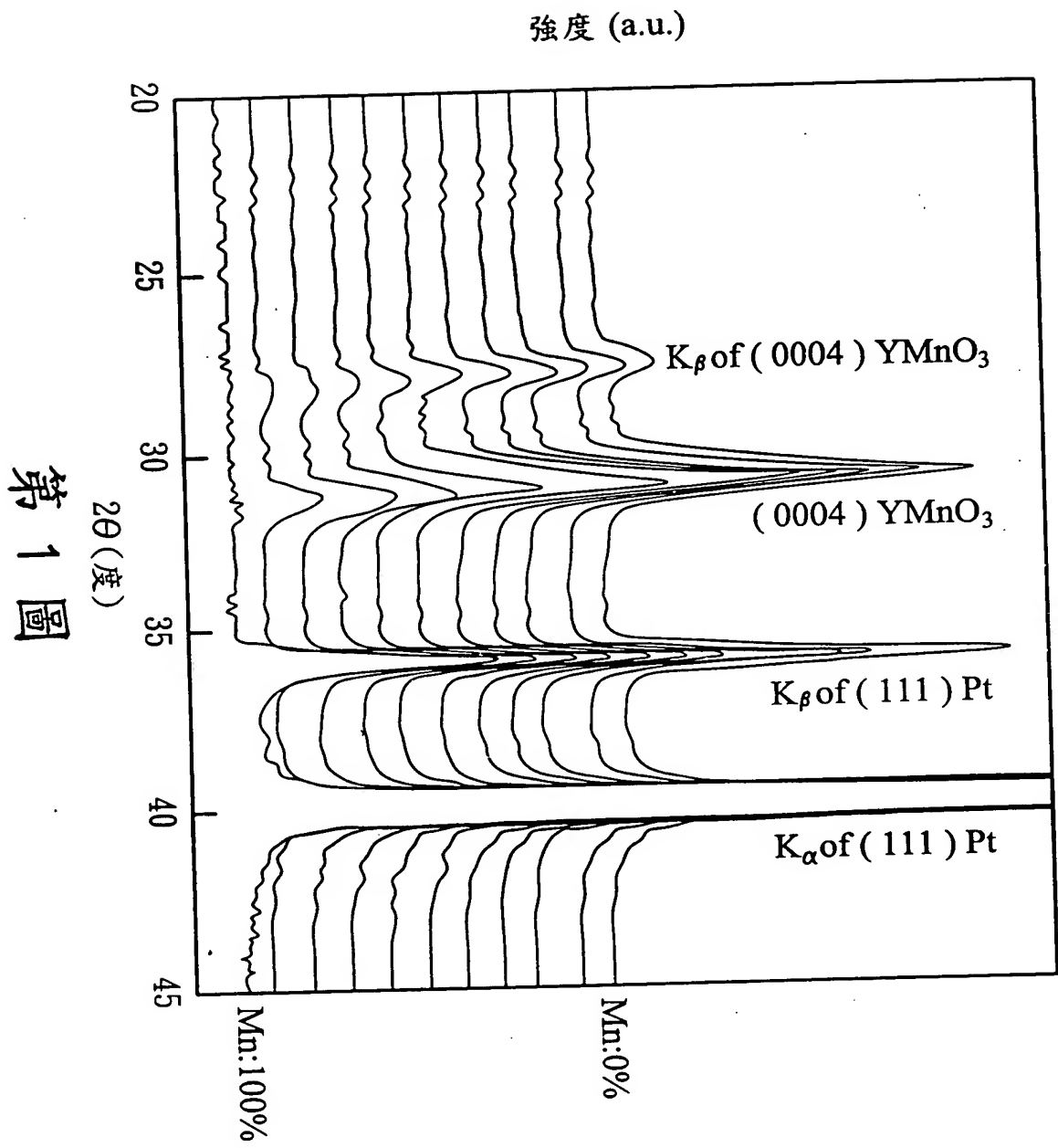
13. 如申請專利範圍第1項所述之介電材料組成物，其中該介電材料組成物之介電常數大於29。

14. 如申請專利範圍第13項所述之介電材料組成物，其中該介電材料組成物之介電常數大於350。

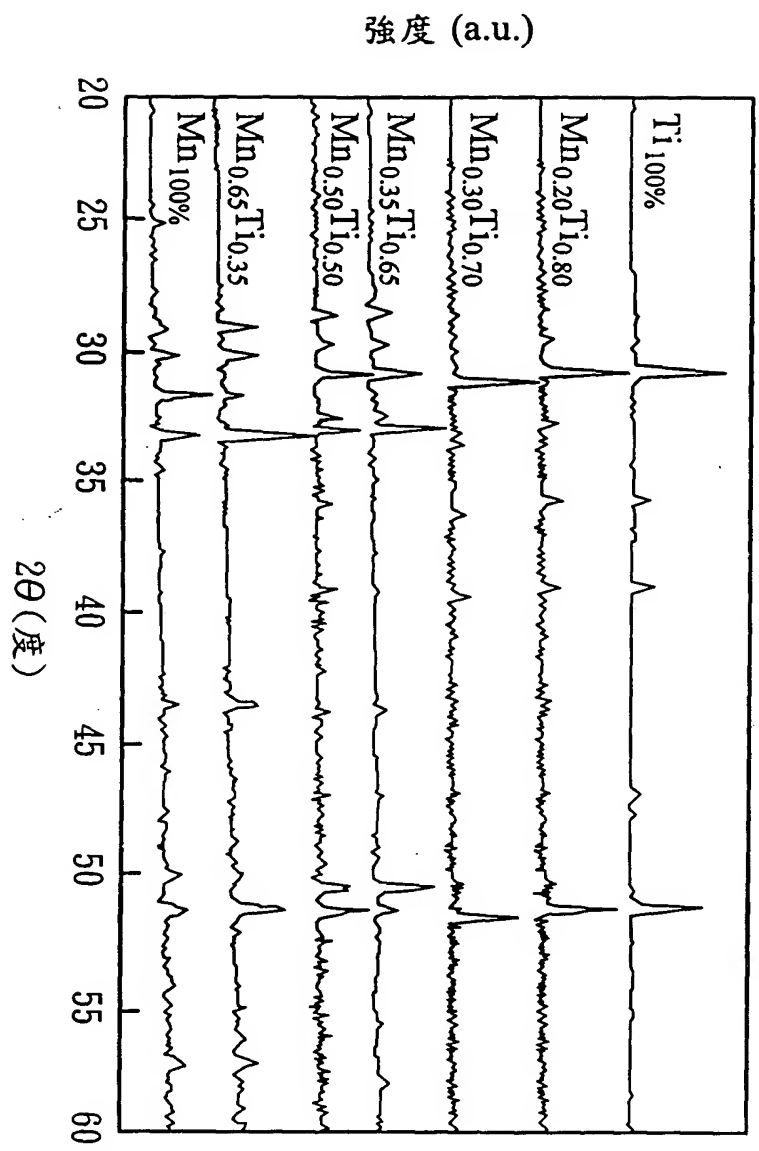
15. 如申請專利範圍第1項所述之介電材料組成物，其中該介電材料組成物之品質係數(Q值)大於450。

16. 如申請專利範圍第15項所述之介電材料組成物，其中該介電材料組成物之品質係數(Q值)大於650。



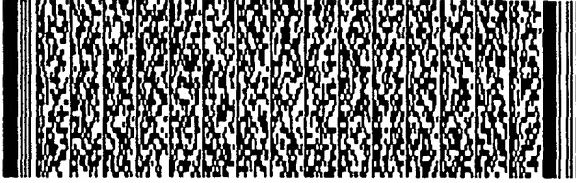


第1圖



第 2 圖

第 1/14 頁



第 2/14 頁



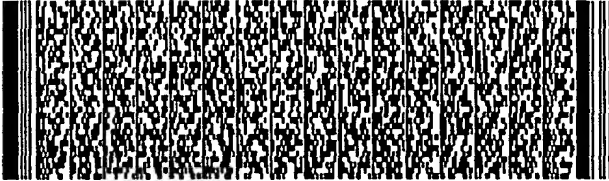
第 4/14 頁



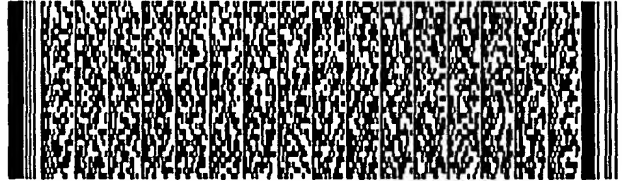
第 4/14 頁



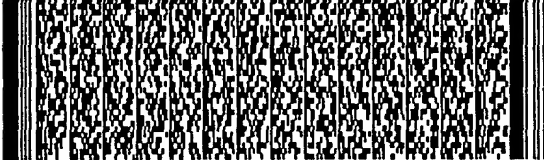
第 5/14 頁



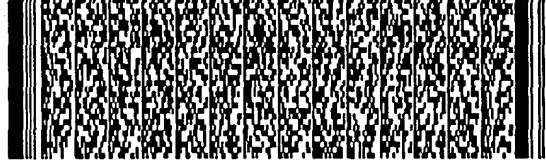
第 5/14 頁



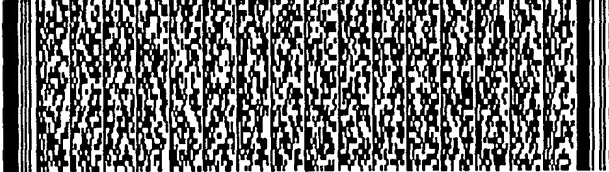
第 6/14 頁



第 6/14 頁



第 7/14 頁



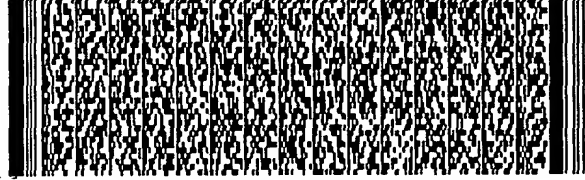
第 7/14 頁



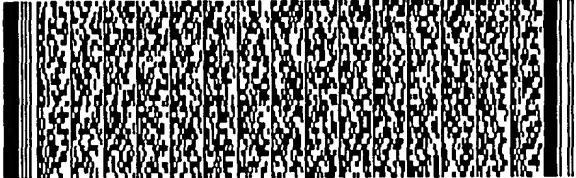
第 8/14 頁



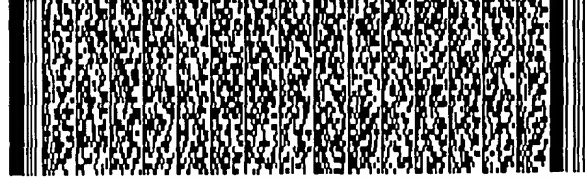
第 8/14 頁



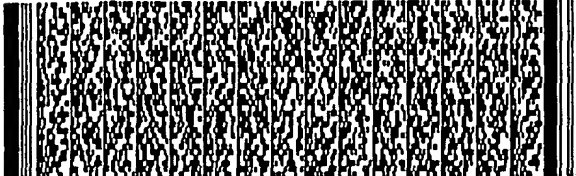
第 9/14 頁



第 9/14 頁



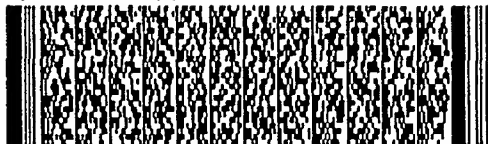
第 10/14 頁



第 10/14 頁



第 11/14 頁



第 12/14 頁



第 13/14 頁



第 14/14 頁

